

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-320723

(43)Date of publication of application : 24.11.1999

(51)Int.Cl.

B32B 3/12  
 B01J 21/04  
 B01J 21/06  
 B01J 35/04  
 F01N 3/28  
 F01N 3/28

(21)Application number : 10-128457

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 12.05.1998

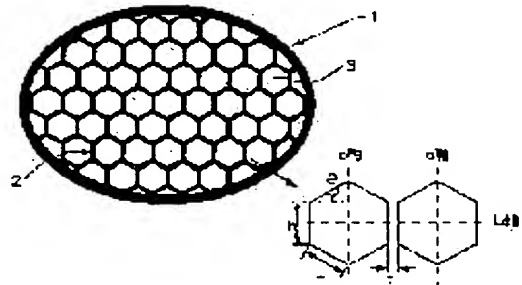
(72)Inventor : ICHIKAWA YUKIHIRO

## (54) HEXAGONAL CELL HONEYCOMB STRUCTURE AND HOLDING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hexagonal cell honeycomb structure which shows a high mechanical strength and a high cleaning performance and further a low pressure loss by making the cell cross section shape of a honeycomb structure hexagonal and setting the ratio between the average of a C axis compression breakdown strength and the average of a B axis compression breakdown strength above a specified value.

SOLUTION: A hexagonal cell honeycomb 1 has cell passage isolation walls 2 for isolating a plurality of cells 3 and the cross section shape of the cells 3 is hexagonal. Further, the hexagonal cell honeycomb 1 has the ratio between a C axis compression breakdown strength and a B axis compression breakdown strength being set at 0.9 or more so that the isostatic breakdown strength is improved. Thus the strength characteristics of the hexagonal cell honeycomb structure 1 are enhanced and the mechanical strength is upgraded by adopting the holding method taking advantage of the anisotropy of strength distribution. Therefore, when the structure 1 is used as a catalyst carrier for cleaning an automobile exhaust gas, it shows superb durability performance and cleaning performance and also a low pressure loss. Further, the structure 1 can be held stably and firmly to contribute to an increase in the reliability as the catalyst carrier.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-320723

(43) 公開日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
B 3 2 B 3/12		B 3 2 B 3/12
B 0 1 J 21/04	Z A B	B 0 1 J 21/04
21/06		21/06
35/04	3 0 1	35/04
		Z A B A
		A
		3 0 1 G
		3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-128457

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月12日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町 2 番56号

(72) 発明者 市川 結輝人

愛知県名古屋市中区瑞穂区須田町 2 番56号 日

本碍子株式会社内

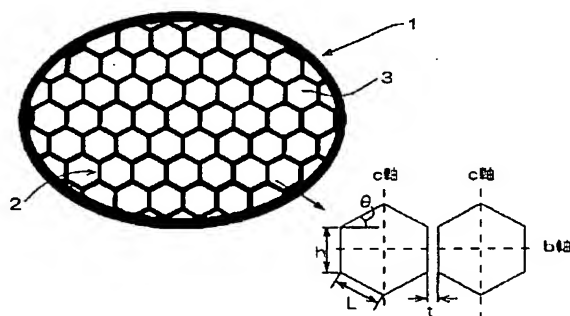
(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 六角セルハニカム構造体とその把持方法

(57) 【要約】

【課題】 特に自動車排ガス浄化用触媒担体として好適に用いられる機械的強度が大きく、浄化性能が良好で、かつ圧力損失の小さい六角セルハニカム構造体とその把持方法を提供する。

【解決手段】 複数のセル通路隔壁2を有する六角セルハニカム構造体1である。セル3の断面形状が六角形状であり、かつ、六角セルハニカム構造体1のC軸圧縮破壊強度平均とB軸圧縮破壊強度平均の比(C/B)を0.9以上とした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数のセル通路隔壁を有するハニカム構造体であって、セルの断面形状が六角形状であり、かつ、ハニカム構造体の C 軸圧縮破壊強度平均と B 軸圧縮破壊強度平均の比 ( $C/B$ ) が 0.9 以上であることを特徴とする六角セルハニカム構造体。

【請求項 2】 複数のセル通路隔壁を有するハニカム構造体であって、セルの断面形状が六角形状であり、かつ、当該セルの隔壁角度 ( $\theta$ ) の範囲が  $30 < \theta < 45^\circ$  であることを特徴とする六角セルハニカム構造体。

【請求項 3】 当該隔壁角度  $\theta$  の範囲が  $35 < \theta < 40^\circ$  であることを特徴とする請求項 2 記載の六角セルハニカム構造体。

【請求項 4】 コージェライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素、ジルコニアのいずれかのセラミック材料もしくは耐熱金属鋼からなることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の六角セルハニカム構造体。

【請求項 5】 当該耐熱金属鋼が、ステンレス鋼であることを特徴とする請求項 4 記載の六角セルハニカム構造体。

【請求項 6】 自動車排ガス浄化用触媒担体として用いられることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の六角セルハニカム構造体。

【請求項 7】 セルの断面形状を六角形状とし、複数のセル通路隔壁を有する六角セルハニカム構造体の把持方法であって、隔壁角度  $\theta$  が  $30^\circ$  超の場合に、当該六角セルハニカム構造体を当該六角セルハニカム構造体の外周面において、主に C 軸方向で把持することを特徴とする六角セルハニカム構造体の把持方法。

【請求項 8】 当該セルの通路方向に垂直な断面での当該六角セルハニカム構造体の形状が楕円もしくは長円であり、かつ、当該六角セルハニカム構造体の C 軸方向を、当該楕円もしくは長円の短径方向と一致させることを特徴とする請求項 7 記載の六角セルハニカム構造体の把持方法。

【請求項 9】 セルの断面形状を六角形状とし、複数のセル通路隔壁を有する六角セルハニカム構造体の把持方法であって、隔壁角度  $\theta$  が  $30^\circ$  以下の場合に、当該六角セルハニカム構造体を当該六角セルハニカム構造体の外周面において、主に B 軸方向で把持することを特徴とする六角セルハニカム構造体の把持方法。

【請求項 10】 当該セルの通路方向に垂直な断面での当該六角セルハニカム構造体の形状が楕円もしくは長円であり、かつ、当該六角セルハニカム構造体の B 軸方向を、当該楕円もしくは長円の短径方向と一致させること

を特徴とする請求項 9 記載の六角セルハニカム構造体の把持方法。

【請求項 11】 当該六角セルハニカム構造体を、自動車排ガス浄化用触媒担体として用い、把持することを特徴とする請求項 7～10 のいずれか一項に記載の六角セルハニカム構造体の把持方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に自動車排ガス浄化用触媒担体として好適に用いられるハニカム構造体とその把持方法に係り、さらに詳しくは、機械的強度が大きく、浄化性能が良好で、圧力損失の小さい六角セルハニカム構造体とその把持方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境保護運動の高まりもあって、排ガス規制強化が各国で進められている。これに伴い、エンジン自体からの炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) 等の有害物質排出量を低減する改良が進められ、また、現在、主流となっている排ガスの三元浄化触媒の改良も進み、これら両方の効果で有害物質の排出量は着実に低減される傾向にある。

【0003】 こうして通常の走行状態における全般的な排出物が低減する一方で、エンジンの始動直後に排出される有害物質の量がクローズアップされている。例えば、米国の規制走行サイクルである FTP-75 においては、エンジン始動直後の 140 秒間で全走行サイクルで排出される総排出量の 60～80% が排出されており、問題視されている。

【0004】 これはエンジン始動直後では排ガス温度が低いため触媒が十分に活性化されず、有害物質が浄化されずに触媒を通過してしまうことに起因する。また、エンジン始動直後では、燃焼状態も安定しておらず、三元触媒の浄化性能を左右する重要な因子である排ガスの A/F (空燃比)、すなわち、排ガス中の酸素量の割合が変動していることも原因の一つとなっている。

【0005】 ここで、A/F が 14.7 の理論空燃比になったときに、触媒は最も効果的に浄化性能を発現する。このため、エンジン始動直後の触媒の温度を早く上昇させるために、触媒の位置をできる限りエンジンに近づけて排ガス温度の高い場所に触媒を置いたり、触媒担体たるハニカム構造体自体の熱容量を下げたり、あるいは早く排ガスの熱を吸収し、かつ触媒と排ガスの接触面積を増大させるためにハニカム構造体のセル密度を大きくする工夫が行われている。

【0006】 また、エンジンにおいては、A/F をできる限り早く理論空燃比に到達させる改良がなされている。一方、触媒にあっては、A/F の変動をできる限り抑えるために、触媒作用を有する白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属にセリアやジルコニアなどを加えて、

排ガス中の酸素を貯蔵脱離する手段が採られている。これらの貴金属や酸素貯蔵物質は、ハニカム構造体における多孔質なセル通路隔壁（リブ）表面に担持されている $\gamma$ アルミナ層の細孔内に分散して存在している。

【0007】 上記改良を行った具体例としては、例えば、特開昭56-147637号公報に開示された、セルの断面形状が三角形（三角セル）、四角形（四角セル）、六角形（六角セル）であって、各セルの角部に所定の大きさのフィレット部を設けたハニカム構造体を挙げることができる。また、特開昭62-225250号公報には、六角セルでセル隅部に湾曲又はR（半径1mm以上）を設けたハニカム構造体が開示されている。さらに、特開平7-39760号公報では、リブ厚さ0.05～0.150mm、開口率0.65～0.95で高密度の上下限を定めたハニカム構造体において六角セルが用いられており、特開平8-193512号公報は、エンジン近くに配置された、六角セルからなるハニカム構造体（リブ壁厚が0.17mm、セル密度が62個/ $\text{Cm}^2$ ）を開示している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開昭56-147637号公報記載の六角セルからなるハニカム構造体（以下、「六角セルハニカム構造体」という。）は、 $\gamma$ アルミナ等の被膜がセル隅部に溜まることを避けることと目的としており、また、排ガスが $\gamma$ アルミナ層に担持されている貴金属に効率よく接触させることを目的としたものである。また、特開昭62-225250号公報記載の六角セルハニカム構造体は、セル隅部に溜まった膜が衝撃や熱変化で剥離することを避ける目的でなされたものであるが、実施例において、六角セルハニカム構造体のリブ厚さとセル密度については記載\*

\*がない。

【0009】 一方、特開平7-39760号公報記載の発明は、開口率を高めて圧力損失を低減させつつ担体の熱容量を下げてコールドスタート時の触媒温度上昇を高めることを目的としている。また、特開平8-193512号公報には、三角セルハニカム構造体や四角セルハニカム構造体よりも耐熱衝撃性の良い六角セルハニカム構造体を排ガス温度の高いエンジン近くの位置に配置して、触媒の暖機特性を改善するとの記載がある。しかしながら、その一方で、六角セルハニカム構造体よりも三角セルハニカム構造体や四角セルハニカム構造体の方が同一セル密度ではGSA（幾何学的表面積（Geometric Surface Area））が大きいので、暖機完了後は三角セルまたは四角セルの方が六角セルよりも浄化性能が良いため、エンジンより遠い位置の触媒には三角セルハニカム構造体または四角セルハニカム構造体が好ましいとの記載がある。

【0010】 このように、上記従来技術は、主にその浄化性能や触媒性能における耐久性の観点からなされたものであり、ハニカム構造体の強度等については考慮されていない。また、従来のハニカム構造体においては、三角セル、四角セル、六角セルの3種類が主なものであるが、このうち四角セル、特に、正方形セルが最も多く採用されている。これは、正方形セルは他の形状に比べて浄化性能、圧損性能、強度の点でバランスが良く優れており、ハニカム構造体を押出成形する際に使われる口金が作り易いことによるところが大きい。したがって、同一リブ厚さ、同一セル密度の条件でこれらと比較すると、従来は表1に示すランク付けとなっていた。

【0011】

【表1】

セル形状	浄化性能	圧損性能	強度	耐熱衝撃	総合評価
三角形	○	×	○	△	×
四角形	◎	○	○	○	○
六角形	◎	◎	△	◎	△

【0012】 六角セルハニカム構造体は浄化性能において正方形セルハニカム構造体とほぼ同等であり、また、圧損性能において優れるが、構造的に低剛性であり、強度が低いことから、自動車排ガス浄化用触媒担体としてはこれまで実用化されていなかった。そこで、六角セルハニカム構造体は、脱臭用触媒担体等の用途といった、あまり大きな強度を必要としない定置式装置での実用化に限られていた。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上述した従来技術の問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、六角セルハニカム構造体の強度特性を向上させ、かつ、強度分布の異方性を利用した把持方法を用いることにより、六角セルハニカム構造体を、自動

車排ガス浄化用触媒担体として実用ならしめることにあつた。すなわち、本発明によれば、複数のセル通路隔壁を有するハニカム構造体であつて、セルの断面形状が六角形状であり、かつ、当該ハニカム構造体のC軸圧縮破壊強度平均とB軸圧縮破壊強度平均の比（C/B）が0.9以上であることを特徴とする六角セルハニカム構造体、が提供される。

【0014】 また、本発明によれば、複数のセル通路隔壁を有するハニカム構造体であつて、セルの断面形状が六角形状であり、かつ、当該ハニカム構造体の隔壁角度（ $\theta$ ）の範囲が $30 < \theta < 45^\circ$ であることを特徴とする六角セルハニカム構造体、が提供される。この六角セルハニカム構造体においては、隔壁角度 $\theta$ の範囲が $35 < \theta < 40^\circ$ であることがさらに好ましい。

【0015】 上述した本発明の六角セルハニカム構造体は、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素、ジルコニアのいずれかのセラミック材料もしくは耐熱金属銅からなることが好ましく、耐熱金属銅としては、特に、ステンレス銅が好適に用いられる。

【0016】 また、本発明によれば、セルの断面形状を六角形状とし、複数のセル通路隔壁を有する六角セルハニカム構造体の把持方法であって、隔壁角度 $\theta$ が $30^\circ$ 超の場合に、当該六角セルハニカム構造体を当該六角セルハニカム構造体の外周面において、主にC軸方向で把持することを特徴とする六角セルハニカム構造体の把持方法、が提供される。ここで、セルの通路方向に垂直な断面での六角セルハニカム構造体の形状が楕円もしくは長円であって、かつ、六角セルハニカム構造体のC軸方向をこの楕円もしくは長円の短径方向と一致させることが好ましい。

【0017】 さらに、本発明によれば、セルの断面形状を六角形状とし、複数のセル通路隔壁を有する六角セルハニカム構造体の把持方法であって、隔壁角度 $\theta$ が $30^\circ$ 以下の場合に、当該六角セルハニカム構造体を当該六角セルハニカム構造体の外周面において、主にB軸方向で把持することを特徴とする六角セルハニカム構造体の把持方法、が提供される。ここでも、セルの通路方向に垂直な断面での六角セルハニカム構造体の形状が楕円もしくは長円であり、かつ、六角セルハニカム構造体のB軸方向をこの楕円もしくは長円の短径方向と一致させることが好ましい。

【0018】 上述した六角セルハニカム構造体は、自動車排ガス浄化用触媒担体として用いられ、上述した把持方法を用いて把持され、自動車に配設される。

【0019】

【発明の実施の形態】 本発明の六角セルハニカム構造体（以下、「六角セルハニカム」という。）とその把持方法によれば、機械的強度の向上の図られた六角セルハニカムを安定に把持することにより、特に、自動車排ガス浄化用触媒担体として用いた場合に、優れた耐久性、浄化性能、低圧損性能を得ることができる。以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0020】 図1に、本発明の六角セルハニカムの一実施形態を示す断面図を示す。六角セルハニカム1は、複数のセル3を隔離するセル通路隔壁2を有し、セル3の断面形状が六角形状のもの（六角セル3）である。ここで、この六角セル3の形状を決める形状因子は図1中の部分拡大図に示されるように、隔壁角度 $\theta$ 、隔壁厚 $h$ 、隔壁長さ $l$ および $l$ である。ここで、隔壁角度 $\theta$ は、C軸と交差する六角セル3の一辺とB軸とのなす角をいう。したがって、図1に示すように、セル形状が正六角形の場合には、 $\theta = 30^\circ$ 度、隔壁長さのアスペクト比（ $h/l$ ）が1となる。なお、B軸およびC軸の定義については後述する。

【0021】 しかし、本発明の六角セルハニカム1において、セル形状が正六角形であることは必ずしも必要ではなく、複数の六角形を密に充填することができるような六角形状、例えば、対向する一对の辺の長さ $h$ が、他の辺の長さ $l$ よりも多少長く、あるいは短いものであってもよい。

【0022】 このような六角セル3は、図2に示すように、各頂点7が鈍角であるため、三角セル5や四角セル4よりも、セル通路隔壁2にコーティング形成される $\gamma$ アルミナ触媒層6（以下、「コート層6」という。）が均一な厚さとなるので、浄化触媒が全体的に有効に排ガスと接触できるようになり、触媒の高浄化性能化が可能となる。また、水力直径 $R$ を大きくとれるので低圧損化が可能となる。

【0023】 さらに、コート層6が均一に形成されることで、排ガスの熱が全体的に均一にコート層6を伝導し、さらにセル通路隔壁2に伝導するので、六角セルハニカム1の温度がより早く均一化し易く、ウォームアップ性能の向上が図られる。また、コート層6自体も早く均一に加熱されることから、コート層6内に分布している触媒成分が全体的に均一に活性を呈するようになり、結果として触媒の暖機特性が改善され、浄化性能が向上する。

【0024】 なお、近年、触媒性能の向上と触媒の劣化抑制を目的として触媒層を2層又は複層構造として、各層に違った触媒成分を担持する方法が開発されてきている。複層構造において、このような各コート層の厚さの均一性は、触媒活性に大きな影響を与えるものと考えられる。つまり、セル通路隔壁2に近い層（下層）は排ガスが通るセル通路に面する層（上層）よりも排ガスから遠いために、温度上昇が上層よりも遅くなって、触媒活性が現れるまでに時間がかかるといった大きな問題が現れることとなる。このような六角セルハニカムにおけるコート層6の厚さの均一性の効果は三元触媒を用いた場合に限ったことではなく、ゼオライト系や金属系などの各種触媒にも期待できる。したがって、このような点からも、六角セルハニカムは優れた特徴を有しているといえる。

【0025】 次に、六角セルハニカム1の機械的特性について説明する。一般的に、ハニカム構造体の機械的強度の評価は、軸方向の圧縮破壊強度およびアイソスタティック強度により評価される。ここで、圧縮破壊強度は、機械構造部材として、ハニカム構造体に要求される機械的特性の一つであり、社団法人自動車技術会発行の自動車規格JASO規格M505-87で正方形セル形状についてA軸、B軸、C軸の各軸について測定することが規定されている。

【0026】 しかしながら、六角セルハニカム1については、各軸の取り方が明定されていない。そこで、本発明においては、C軸とは、六角セル3における対向し

た一対の頂点を結び、かつ、六角セル3がそのC軸について対称な形状となる軸であり、一方、A軸をセル3の通路方向であるセル3の断面に垂直な方向としたときに、B軸は、A軸とC軸の両軸に垂直な方向の軸であると定義する。

【0027】 このとき、B軸圧縮破壊強度は、六角セルハニカムのB軸方向から、端面がA-C軸断面に平行であり、B軸が長さ方向となる25.4mmφ×25.4mmの円柱形状試料を切り出し、B軸方向に圧縮したときの破壊荷重を圧縮面の面積で除した値で与えられる。同様にC軸圧縮破壊強度は、端面がA-C軸断面に平行であり、C軸が長さ方向となるように切り出された25.4mmφ×25.4mmの円柱形状試料をC軸方向に圧縮して測定される。なお、A軸圧縮破壊強度は、セル通路断面(B-C軸断面)に平行な端面を有し、A軸を長さ方向とする前記同形状の円柱状試料を六角セルハニカム1から取り出し、A軸方向に圧縮したときの破壊荷重を圧縮面の面積で除した値で与えられる。

【0028】 一方、アイソスタティック破壊強度は、通常、自動車排ガス浄化用触媒担体は、触媒担体の外周面把持による構造を採用して装着されることから、この把持面圧に対する十分な強度、耐久性を有しているかどうかを評価する有用な特性である。このアイソスタティック破壊強度試験は、ゴムの筒状容器に担体を入れてアルミ製板で蓋をして、水中で等方加圧圧縮を行う試験であり、コンバーターの缶体に担体が外周面把持される場合の圧縮負荷加重を模擬した試験で、アイソスタティック破壊強度は、担体が破壊したときの加圧圧力値で示され、社団法人自動車技術会発行の自動車規格JASO規格M505-87で規定されている。

【0029】 これら各種の破壊強度については、後述する実施例に示すように、C軸圧縮破壊強度とB軸圧縮破壊強度の比(圧縮破壊強度比C/B)とアイソスタティック破壊強度の間には明瞭な相関関係が見られ、圧縮破壊強度比C/Bが0.9以上であることがアイソスタティック破壊強度上好ましい。

【0030】 また、隔壁角度θが大きくなるほどC軸とB軸の各圧縮破壊強度平均値の比は大きくなり、C軸圧縮破壊強度とアイソスタティック破壊強度はともに向上するが、アイソスタティック破壊強度は、隔壁角度θが大きくなり過ぎると逆に低下する傾向を示す。このことから、アイソスタティック破壊強度の向上には、C軸とB軸の圧縮破壊強度のバランスが重要な影響を与えており、隔壁角度θを正規の30°よりも大きくすることでC軸圧縮破壊強度とアイソスタティック破壊強度をともに向上させることが可能である。アイソスタティック破壊強度の点から、隔壁角度θの範囲は30°<θ<45°、望ましくは30°<θ<40°とすることが好ましい。

【0031】 本発明において、六角セルハニカム1を

形成する材料は、コーージェライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素、ジルコニアのいずれかのセラミック材料もしくは耐熱金属鋼、特にステンレス鋼からなることが好ましい。なお、上述した六角セルハニカム1の機械的特性は、六角セル3の幾何学的特性に起因していると考えられるので、材料が異なれば、機械的強度の値自体は異なったものとなるものの、例えば、好適な隔壁角度θや圧縮破壊強度比C/B等は、製法と材料によらない普遍的な機械的強度特性に対するパラメータと考えることができる。

【0032】 本発明の六角セルハニカムは、低圧力損失性能および優れた機械的特性を有し、また、六角セルハニカムにコート層を設けた場合には、優れた排ガス浄化性能が得られることから、自動車排ガス浄化用触媒担体として、特に好適に用いられる。なお、本発明の六角セルハニカムは、自動車排ガス浄化用触媒担体としてだけでなく、各種排ガス浄化処理用触媒担体、各種排ガス微粒子濾過フィルタ、各種液体濾過フィルタ、各種化学反应用触媒担体など、そのハニカム構造体が何らかの外圧による把持が必要な場合に応用できる。

【0033】 次に、六角セルハニカムの把持方法について説明する。六角セルハニカムを排ガス浄化用触媒担体として用いる場合には、触媒担体はその外周面で缶体に把持され、コンバータとされる。そこで、六角セルハニカムをその外周面で把持するにあたり、上述した機械的特性、特に、隔壁角度θが30°より大きい場合には、C軸圧縮破壊強度がB軸圧縮破壊強度よりも高くなることを考慮すると、六角セルハニカムはその外周面において、主にC軸方向で把持されることが好ましい。したがって、六角セルの通路方向に垂直なB-C軸断面での六角セルハニカムの形状が楕円もしくは長円である場合には、六角セルハニカムのC軸方向を、この楕円もしくは長円の短径方向と一致させて、C軸方向で把持すると、安定にかつ強固に把持でき、しかも信頼性に優れる。

【0034】 一方、セル3における隔壁角度θが30°以下の形状を有する場合には、後述する実施例において示すように、B軸圧縮破壊強度の方がC軸圧縮破壊強度よりも大きくなる。したがって、このような場合には、六角セルハニカムは、その外周面においてB軸方向で把持することが好ましく、六角セルハニカムのB-C軸断面の形状が楕円もしくは長円である場合には、B軸方向を、これら楕円もしくは長円の短径方向と一致させてB軸方向で把持することが、六角セルハニカムを最も安定に、かつ強固に把持できる方法である。

【0035】 なお、上述したC軸方向把持、B軸方向把持のいずれの場合においても、B-C軸断面での六角セルハニカムの形状は、楕円や長円に限定されず、円形や長方形、多角形であってもよく、いずれの形状であっても、ハニカム構造体を形成する六角セルの形状(隔壁



角度 $\theta$ )に応じて、把持方向を決定すればよい。以下、本発明をさらに実施例により詳細に説明する。

【0036】

【実施例】 タルク、カオリン、アルミナ等からなる混練原料を押出成形した後、乾燥、焼成してコージェライト質の六角セルハニカムを作製し、試験に供した。表2\*

\*に、作製した六角セルハニカムの形状を特定するための種々のパラメータを示す。ここで、例えば、セル数600Cpsiとは1平方インチ当たり600個のセルが存在することを意味している。

【0037】

【表2】

試料名	隔壁 厚さ mm	セル数 Cpsi	開口率 %	試料寸法 mm	圧縮破壊強度平均値 MPa			アイソスタティック 破壊強度 平均値 MPa
					A 軸	B 軸	C 軸	
実施例 1	0.15	480	77.5	$\phi 125 \times 150$	31.1	0.52	0.48	5.6
実施例 2	0.15	400	78.9	$\phi 125 \times 150$	29.6	0.47	0.60	6.5
実施例 3	0.10	600	82.6	$\phi 110 \times 150$	24.3	0.33	0.40	6.0
実施例 4	0.10	500	84.0	$\phi 110 \times 150$	21.6	0.29	0.28	4.0
実施例 5	0.10	400	85.7	$\phi 125 \times 150$	20.3	0.24	0.24	4.5
実施例 6	0.10	400	85.7	$\phi 70 \times 100$	22.1	0.28	0.32	4.9
実施例 7	0.10	400	85.7	$\phi 80 \times 90$	22.4	0.28	0.33	7.0
実施例 8	0.08	400	88.6	$\phi 105 \times 110$	15.7	0.19	0.15	3.3
比較例 1	0.10	500	84.0	$\phi 110 \times 150$	23.6	0.35	0.29	0.7
比較例 2	0.10	400	85.7	$\phi 125 \times 150$	17.5	0.25	0.21	0.5
比較例 3	0.10	400	85.7	$\phi 105 \times 110$	17.7	0.25	0.22	2.3
比較例 4	0.10	400	85.7	$\phi 105 \times 110$	20.0	0.25	0.19	2.5
比較例 5	0.08	900	83.2	$\phi 50 \times 100$	28.5	0.49	0.35	1.4
比較例 6	0.08	600	86.2	$\phi 125 \times 150$	19.6	0.21	0.15	0.7
比較例 7	0.08	400	88.6	$\phi 125 \times 150$	15.4	0.19	0.13	0.3
比較例 8	0.06	600	89.5	$\phi 50 \times 100$	14.7	0.12	0.10	0.7
比較例 9	0.06	900	87.2	$\phi 50 \times 100$	18.0	0.35	0.26	0.8

【0038】 自動車排ガス浄化用触媒担体としてのハニカム構造体には、触媒の担持性能、すなわちコート層の形成能以外に、構造体として、圧縮破壊強度、アイソスタティック破壊強度および耐熱衝撃性の3種の基本性能に優れることが要求される。そこで、作製した六角セルハニカムの試験は、圧縮破壊強度試験、アイソスタティック破壊強度試験および耐熱衝撃試験について、ハニカム構造体の各形状について5個あるいは10個を試験し、その平均値を求めることで行った。試験結果を表2に並記する。

【0039】 ここで、圧縮破壊強度試験は、前述した社団法人自動車技術会発行の自動車規格JASO規格M505-87における正方形セルについての規定に準じて、本発明の六角セルハニカムにおいて定義したA軸、B軸、C軸の各軸について行い、例えば、B軸圧縮破壊強度は、六角セルハニカムのB軸方向から、端面がA-C軸断面に平行であり、B軸が長さ方向となる25.4mm $\phi$ ×25.4mmの円柱形状試料を切り出し、B軸方向に圧縮したときの破壊荷重を圧縮面の面積で除した値で与えられる。他のA軸、C軸についても同様である。

【0040】 また、アイソスタティック破壊強度試験は、社団法人自動車技術会発行の自動車規格JASO規格M505-87の規定に基づいて行った。耐熱衝撃試験の基本的な方法はJASO規格M505-87に規定されており、室温から所定温度ほど高い温度に保った電気炉に、室温のハニカム構造体を入れて20分間保持後、耐火レンガ上へ担体を取り出し、外観を観察して金

属棒で担体外周部を軽く叩く。クラックが観察されず、かつ打音が金属音で鈍い音がしなければ合格となり、電気炉内温度を50℃ステップで順次上げていく毎に同様の検査を不合格になるまで繰り返す。したがって、室温+950℃で不合格となる場合には、耐熱衝撃性は900℃差ということになる。

【0041】 次に、試験結果について考察する。まず、各形状の六角セルハニカムの作製にあたって使用された押出成形用口金のハニカムを成形する部分のスリットは厳密に正六角形に加工されているものであり、その加工精度は角度で $\pm 0.5$ 度未満であった。

【0042】 しかしながら、実際に作製された六角セルハニカムには、部分的に微少にC軸方向にセルが潰れたように変形した箇所があった。これは、押出成形時には、原料が口金のスリットを通過してハニカム構造体が成形されるが、押出成形後に六角セルハニカムをその外周面でもって治具で受け止めるときに六角セルハニカムの自重で外壁及び外周部のセル通路隔壁が変形することが原因と考えられる。

【0043】 このことは、コージェライト製の六角セルハニカムに限らず、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素、ジルコニア等のセラミック材料あるいは耐熱性ステンレス材料等の焼結金属材料を押出成形する場合にも当てはまるものと考えられる。すなわち、原料粉体に水、バインダーを混ぜて混練したものを押出成形した場合には、原料によらずに六角セルハニカムの隔壁の変形が起こるものと推測される。

【0044】 さて、六角セルハニカムの剛性は理論的

には等方的であることから、B軸圧縮破壊強度とC軸圧縮破壊強度は、当然に同等となると予想されたが、結果的に、C軸圧縮破壊強度が低い試料の方が多かった。一方、アイソスタティック破壊強度試験後の試料における破壊付近を調べると、比較的アイソスタティック破壊強度の低い試料において、幾つかのセルがC軸方向に若干潰れたように変形している様子が観察された。したがって、C軸方向におけるセル形状の潰れ変形がC軸圧縮破壊強度に影響を及ぼしているものと考えられる。

【0045】 つまり、アイソスタティック破壊強度試験は六角セルハニカムの外周面に圧力を加えるので、アイソスタティック破壊強度は、B軸とC軸の各圧縮破壊強度との関連が強いことは容易に推察されるが、六角セルハニカムにおいては、本試験結果より、B軸よりもC軸方向の負荷により変形破壊が起こりやすいと考えられる。

【0046】 そこで、表2の試験結果から、B軸とC軸圧縮破壊強度及びアイソスタティック破壊強度の関係を調査した。その結果、図3～5に示すように、B軸圧縮破壊強度とアイソスタティック破壊強度との間には明瞭な関係が見られないが、C軸圧縮破壊強度とアイソスタティック破壊強度との間に不明瞭ながら正の相関関係が見られ、C軸圧縮破壊強度とB軸圧縮破壊強度の比とアイソスタティック破壊強度の間には明瞭な正の相関関係が見られた。

【0047】 自動車排ガス浄化用触媒担体は、通常、担体の外周面把持による構造を採用しているため、把持面圧は最低保証値を0.5MPa望ましくは1.0MPaとすることとされており、このため、自動車排ガス浄化用触媒担体のアイソスタティック強度の平均レベルは3.0MPa以上望ましくは4.0MPa以上が要求さ\*

\*れる。したがって、本試験結果から、アイソスタティック破壊強度が3MPaを越えるときの圧縮破壊強度比C/Bの下限値は0.9と判断され、この値以上であると機械強度的に好ましい。

【0048】 さて、耐熱衝撃試験の結果は、表2に記載していないが、各種セル構造のハニカム構造体について全て850から900℃差の範囲内で顕著な差異がなかった。排ガス温度が年々上昇してきており、ハニカム構造体に要求される耐熱衝撃性が厳しくなっている中、耐熱衝撃性は実用上、750℃差以上望ましくは800℃差以上が要求されるが、六角セルハニカムは、この耐熱衝撃性をクリアする特性を有することが確認された。

【0049】 さて、上記試験結果から、六角セルハニカムにおけるB軸圧縮破壊強度とC軸圧縮破壊強度およびアイソスタティック破壊強度の特性は、セル形状が六角形であるという幾何学的特性に起因していると考えられ、製法や材料に依存しない普遍的な機械的強度特性に対するパラメータと考えられた。そこで、セル形状がハニカム構造体の機械的強度に及ぼす影響を調べるために、次に、隔壁厚さ、セル数、試料寸法は全て同じ条件とし、意図的に六角セルの隔壁角度 $\theta$ を正六角形の30°を中心に大小変化させて、C軸方向に変形した六角セル形状を有する各種コーゼライト質六角セルハニカムを押出成形法を用いて製作し、上記試験と同様に、ハニカムC軸とB軸の圧縮破壊強度平均値の比及びアイソスタティック破壊強度を測定した。試験結果を表3に示す。

【0050】

【表3】

試料名	隔壁厚さ mm	セル数 cps	試料寸法 mm	セル隔壁角度 $\theta$ (°)	C軸とB軸の 圧縮破壊強度 平均値の比 C/B	アイソスタティック 破壊強度 平均値 MPa
実施例9	0.10	400	$\phi$ 125 × 150	30	0.87	2.6
実施例10				33	1.01	3.7
実施例11				36	1.25	5.2
実施例12				39	1.35	4.8
実施例13				42	1.43	2.9
比較例10				24	0.69	0.4
比較例11				27	0.81	0.7
比較例12				45	1.53	1.8

【0051】 隔壁角度 $\theta$ が大きくなるほどC軸とB軸の各圧縮破壊強度平均値の比は大きくなり、C軸圧縮破壊強度とアイソスタティック破壊強度はともに向上するが、アイソスタティック破壊強度は、隔壁角度 $\theta$ が大きくなり過ぎると逆に低下する傾向が観察された。このことから、アイソスタティック破壊強度の向上には、C軸とB軸の圧縮破壊強度のバランスが重要であり、隔壁角度 $\theta$ を正規の30°よりも大きくすることでC軸圧縮破壊強度とアイソスタティック破壊強度を向上させること

が可能である。本試験結果より、アイソスタティック破壊強度上の点から、隔壁角度 $\theta$ の範囲は、30°< $\theta$ <45°の範囲にあることが好ましく、35°< $\theta$ <40°の範囲にあることがより好ましい。

【0052】 なお、隔壁角度 $\theta$ が30°よりも大きい場合に、C軸圧縮破壊強度がB軸圧縮破壊強度よりも大きくなることを利用し、ハニカム構造体をその外周面で把持する場合には、C軸方向で主に把持するようにする方法が好ましいと考えられる。例えば、六角セルハニカ

ムのB-C軸断面の形状が楕円の場合にはC軸方向と、この楕円の短径方向を一致させ、把持力を主にC軸方向で受けるようにすると好ましい。

【0053】 逆に、セル形状が隔壁角度 $\theta$ が $30^\circ$ の正六角形の場合または $30^\circ$ 未満の場合には、B軸圧縮破壊強度の方がC軸よりも高くなるので、把持する方向をB軸方向にすることで、ハニカム構造体の把持構造の信頼性を向上させることができることは容易に類推される。

【0054】

【発明の効果】 上述の通り、本発明の六角セルハニカム構造体は、機械的強度の向上が図られ、自動車排ガス浄化用触媒担体として用いた場合に、優れた耐久性能、浄化性能、低圧損性を示す優れた効果を奏する。また、セル形状に基づく機械的強度の異方性および隔壁角度に応じた六角セルハニカムの把持方法を用いることにより、六角セルハニカムを安定にかつ強固に把持でき、触媒担体としての信頼性の向上が図られるという顕著な効果を奏する。

\*

\*【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による六角セルハニカムの構造の一実施形態を示すセル通路に垂直な面内における断面図である。

【図2】 各種のセル形状と水力直径、触媒層の形成状態を示す説明図である。

【図3】 実施例および比較例におけるB軸圧縮破壊強度とアイソスタティック破壊強度との関係を示すグラフである。

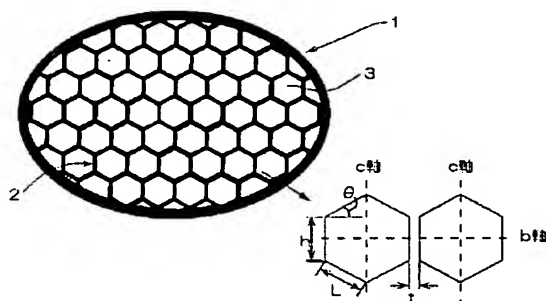
10 【図4】 実施例および比較例におけるC軸圧縮破壊強度とアイソスタティック破壊強度との関係を示すグラフである。

【図5】 実施例および比較例におけるC軸圧縮破壊強度とB軸圧縮破壊強度との比とアイソスタティック破壊強度との関係を示すグラフである。

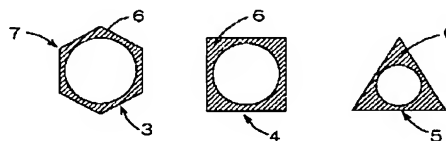
【符号の説明】

1…六角セルハニカム、2…セル通路隔壁、3…セル（六角セル）、4…四角セル、5…三角セル、6… $\gamma$ アルミナ触媒層（コート層）、7…頂点。

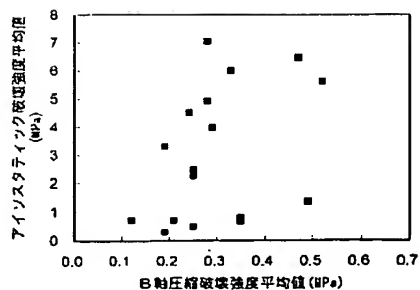
【図1】



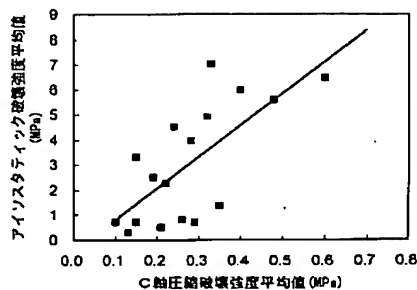
【図2】



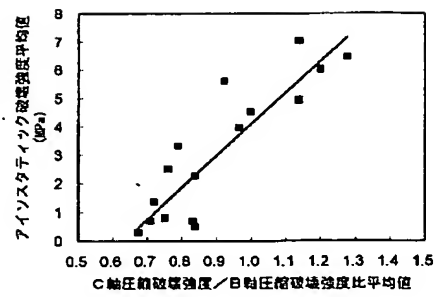
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B 01 J 35/04

F 01 N 3/28

識別記号

3 0 1

Z A B

3 0 1

F I

B 01 J 35/04

F 01 N 3/28

3 0 1 C

Z A B

3 0 1 P